

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-173863

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

---

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

---

(21)Application number : 10-344577

(71)Applicant : RUBYCON CORP

(22)Date of filing : 03.12.1998

(72)Inventor : KOMATSU AKIHIKO

---

## (54) ELECTROLYTIC CAPACITOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrolytic capacitor which is low in impedance and elongated in service life by a method wherein a separating paper is specified in cation content.

**SOLUTION:** A separating paper whose cation content is 500 ppm or below can be obtained by an enhanced cleaning operation which is carried out at an optional stage in an insulating paper making process. An anode foil and a cathode foil are rolled up confronting each other through the intermediary of a separating paper for the formation of a capacitor device. The obtained capacitor device is housed together with an electrolytic solution in a bottomed case. At this point, the electrolytic solution comprises a solvent composed of 20 to 80 wt.% organic solvent and 80 to 20 wt.% water and an electrolyte selected out of a group of carboxylic acids or their salts. It is preferable that the organic solvent is formed of proton solvent, non-proton solvent, or a mixture of them.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.05.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3623113

[Date of registration] 03.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-11366

[Date of requesting appeal against examiner's] 20.06.2002

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] It sets to the electrolytic capacitor which comes to contain the capacitor element formed from the anode plate foil and cathode foil which have been countered and arranged, and the isolation paper made to intervene in those middle, and the electrolytic solution, and the content of said isolation Kaminaka's cation is 500 ppm. Electrolytic capacitor characterized by being the following.

[Claim 2] The electrolytic capacitor according to claim 1 characterized by for said cation originating in the raw material of said isolation paper, or its production process, and making it decrease to said content as a result of washing processing.

[Claim 3] The electrolytic capacitor according to claim 1 or 2 characterized by including at least one sort of electrolytes chosen from the group to which said electrolytic solution serves as a solvent which consists of 20 - 80% of the weight of an organic solvent, and 80 - 20% of the weight of water from a carboxylic acid or its salt and an inorganic acid, or its salt.

[Claim 4] The electrolytic capacitor according to claim 3 with which said organic solvent is characterized by being a proton system solvent, a non-proton system solvent, or its mixture.

[Claim 5] The electrolytic capacitor according to claim 3 characterized by being chosen from the group which said carboxylic acid or its salt becomes from formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, p-nitrobenzoic acid, a salicylic acid, a benzoic acid, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a fumaric acid, a maleic acid, a phthalic acid, an azelaic acid, a citric acid, oxy-butanoic acid and its ammonium salt, sodium salt, potassium salt, an amine salt, and alkyl ammonium salt.

[Claim 6] The electrolytic capacitor according to claim 3 characterized by being chosen from the group which said inorganic acid or its salt becomes from a phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid, a boric acid, sulfamic acid and its ammonium salt, sodium salt, potassium salt, an amine salt, and alkyl ammonium salt.

[Claim 7] said electrolytic solution -- the following group:(1) chelate compound, (2) saccharides, (3) hydroxybenzyl alcohol and (or) L-glutamic acid 2 acetic acid or its salt, (4) nitro compounds, (5) gluconic acids, and (or) glucono lactone -- since -- an electrolytic capacitor given in any 1 term of claims 3-6 characterized by including further at least one sort of additives chosen.

[Claim 8] An electrolytic capacitor given in any 1 term of claims 1-7 characterized by the above-mentioned electrolytic capacitor being an aluminium electrolytic capacitor.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an electrolytic capacitor. When it states in more detail, this invention is low impedance, it excels in a low-temperature property and thermal resistance, and especially a life property is related with a good electrolytic capacitor.

[0002]

[Description of the Prior Art] A capacitor is one of the common electrical parts, and is widely used mainly for the object for power circuits, and the noise filters of a digital circuit in various electrical and electric equipment and electronic products.

[0003] When there is a thing of various classes in the electrolytic capacitor by which current use is carried out and the example is shown, they are an aluminium electrolytic capacitor, a wet tantalum electrolytic capacitor, etc. In addition, what can expect the effectiveness excellent in especially this invention shall point out an aluminium electrolytic capacitor except for the case where there is a notice especially, when it is an aluminium electrolytic capacitor, this invention is hereafter explained with reference to this kind of electrolytic capacitor and it calls it an "electrolytic capacitor."

[0004] Typically, the conventional aluminium electrolytic capacitor can be manufactured by using the anode plate foil which anodized the front face of the aluminium foil and gave the oxide film, and the cathode foil etched in the front face, after etching high grade aluminium foil and making the surface area increase. Subsequently, arrange the anode plate foil and cathode foil which were obtained face to face, a separator (isolation paper) is made to intervene in the middle of those foils further, a layered product, and nothing and this layered product are rolled, and the electrolytic solution is sunk into the component (capacitor element) of \*\*\*\*\* structure. The component after electrolytic-solution sinking in is held in a case (generally product made from aluminum), and it seals with an elastic obturation object, and an electrolytic capacitor is completed. In addition, there are also things other than such winding structure in an electrolytic capacitor.

[0005] In the above electrolytic capacitors, the big factor as which the property of the electrolytic solution determines the engine performance of an electrolytic capacitor is made. in connection with especially the miniaturization of an electrolytic capacitor in recent years, an anode plate foil or a cathode foil is dirty -- SIG -- since what has a high scale factor comes to be used and the resistivity of the body of a capacitor is large, as the electrolytic solution used for this, the thing of high conductivity which has small resistivity (specific resistance) is always required.

[0006] As for the electrolytic solution of an old electrolytic capacitor, what dissolved carboxylic acids, such as an adipic acid and a benzoic acid, or the ammonium salt of those in the solvent which added water to about 10 % of the weight, and constituted ethylene glycol (EG) in this as a main solvent as an electrolyte is common. In such the electrolytic solution, specific resistance is 1.5 ohm-m (150 ohm-cm) extent.

[0007] In the capacitor, in order to fully demonstrate the engine performance, reducing an impedance (Z) is called for continuously. Various factors determine an impedance, for example, if the electrode surface product of a capacitor increases, it will fall, therefore if it becomes a large-sized capacitor, low impedance-ization will be attained naturally. Moreover, there is also approach which attains low impedance-ization by improving a separator. But in the small capacitor, the specific resistance of the electrolytic solution serves as a big rule factor of an impedance especially.

[0008] Recently, the electrolytic solution of low specific resistance which used the organic solvent of a non-proton system, for example, GBL etc., (gamma-butyrolactone) is also developed (for example, please refer to JP,62-145713,A, JP,62-145714,A, and JP,62-145715,A). However, compared with the solid-state capacitor using the electronic conductor with which bringing about low specific resistance is known, the impedance is far inferior in the capacitor

using this non-proton system electrolytic solution.

[0009] Moreover, a ratio with an impedance [ in -40 degrees C / in / in order to use the electrolytic solution, the low-temperature property of an aluminium electrolytic capacitor is bad, and / 100kHz ], and an impedance of 20 degrees C: About 40 and the quite large thing of  $Z(-40 \text{ degrees C})/Z(20 \text{ degrees C})$  are the actual condition. In addition, when water is contained in the electrolytic solution, the problem of freezing during the use under a low-temperature environment is also generated. In view of such the present condition, it is current and low impedance and to offer the aluminium electrolytic capacitor which was moreover excellent in the low-temperature property is desired.

[0010] Furthermore, the water used as a part of the solvent in the electrolytic solution of an aluminium electrolytic capacitor is the activity matter chemically for the aluminum which constitutes an anode plate foil and a cathode foil, therefore has the problem of reacting with an anode plate foil and a cathode foil, generating hydrogen gas or reducing a property remarkably. On the other hand in the conventional aluminium electrolytic capacitor, it originates in a hydrate coat being formed in the front face of an anode plate foil and a cathode foil in a temperature acceleration evaluation trial, and capacitor capacity may decrease gradually or the phenomenon in which change of a capacitor property also becomes large in addition to this may occur. Such a phenomenon also causes short life-ization of an electrolytic capacitor.

[0011] Since the above-mentioned hydrate coat is easy to be formed in the front face of the cathode foil with which anodic oxidation is not given as compared with the front face of the anode plate foil with which anodic oxidation is given, it is considered that the aluminum which forms an anode plate foil and a cathode foil is based on it being an activity metal. For this reason, although adding the inhibitor which controls formation of this hydrate coat until now in the electrolytic solution which contacts an anode plate foil and a cathode foil directly is performed, there is variation in that depressor effect and it may not be satisfied with it. Therefore, to offer the electrolytic capacitor which can fully control the hydrate coat formed in the front face of an anode plate foil and a cathode foil, especially an aluminium electrolytic capacitor is also desired.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves at once many troubles of a Prior art which were described above, is low impedance, is excellent in a low-temperature property and thermal resistance, and aims at especially a life property offering a good electrolytic capacitor.

[0013]

[Means for Solving the Problem] For the above-mentioned purpose, if this invention is followed, it sets to the electrolytic capacitor which comes to contain the capacitor element formed from the anode plate foil and cathode foil which have been arranged face to face, and the isolation paper made to intervene in those middle, and the electrolytic solution, and the content of said isolation Kaminaka's cation is 500 ppm. The electrolytic capacitor characterized by being the following can attain.

[0014] In the isolation paper generally used for an electrolytic capacitor, the metal salt (salt of organic acids, such as a carboxylic acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, and an inorganic acid) is contained by about several% of low concentration. It is because the fault which has a bad influence on a capacitor property arises for these metal salts and the metal salt which isolation paper contained when the compound of ionicity contained by high concentration on isolation paper and it was used for the electrolytic capacitor to be eluted as ion in the electrolytic solution, and to make the electric conduction property of the electrolytic solution unstable, or to promote corrosion reaction etc.

[0015] this invention person -- present -- isolation paper of business was examined and metal ions (cation), such as the concentration which does not affect the electric conduction property of the electrolytic solution in it, i.e., calcium, Mg, Na, etc., were contained thousands of ppm - several% in the total amount -- present -- when the isolation paper of business was used, the knowledge that the reaction under the high temperature service of the electrolytic solution and an electrode foil was remarkable was acquired. And this invention person got the conclusion that capacitor capacity could decrease gradually or generating of the phenomenon in which change of other capacitor properties also becomes large could be prevented, in the aging trial by decreasing the cation contained on isolation paper below to a predetermined value, as a result of repeating examination further based on this knowledge. 500 ppm which the predetermined value of a cation described above here It is the content to say.

[0016] Moreover, this invention person is 500 ppm by performing washing processing for the content of cations, such as isolation Kaminaka's calcium ion. Or it found out that it can decrease to the level not more than it. Furthermore, the effectiveness drawn by reduction of the content of such a cation found out being reinforced by the case where there are many amounts which the electrolytic solution used in an electrolytic capacitor is constituted from an organic solvent and water, and water moreover occupies in an organic solvent.

[0017] Therefore, as for the electrolytic solution used with the electrolytic capacitor of this invention, it is desirable that

at least one sort of electrolytes chosen from the group to which the moisture concentration which consists of 20 - 80% of the weight of an organic solvent and 80 - 20% of the weight of water serves as a high solvent from a carboxylic acid or its salt and an inorganic acid, or its salt are included. Moreover, the organic solvent used in that case is a proton system solvent, a non-proton system solvent, or its mixture preferably.

[0018] Furthermore, the carboxylic acid used as an electrolyte or its salt is preferably chosen from the group which consists of formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, p-nitrobenzoic acid, a salicylic acid, a benzoic acid, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a fumaric acid, a maleic acid, a phthalic acid, an azelaic acid, a citric acid, oxy-butanoic acid and its ammonium salt, sodium salt, potassium salt, an amine salt, and alkyl ammonium salt. The inorganic acid similarly used as an electrolyte or its salt is preferably chosen from the group which consists of a phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid, a boric acid, sulfamic acid and its ammonium salt, sodium salt, potassium salt, an amine salt, and alkyl ammonium salt. These electrolytes may be used independently, and may be combined and used for arbitration.

[0019] furthermore, the electrolytic solution of this invention -- desirable -- the following group: (1) chelate compound, (2) saccharides, (3) hydroxybenzyl alcohol and (or) L-glutamic acid 2 acetic acid or its salt, (4) nitro compounds, (5) gluconic acids, and (or) glucono lactone -- since -- at least one sort of additives chosen are contained further.

[0020] The anode plate foil with which the electrolytic capacitor of this invention is an aluminium electrolytic capacitor preferably, and the front face of the aluminium foil with which etching was performed was anodized at that time, The capacitor element and the electrolytic solution which \*\*\*\*(ed) and formed the cathode foil which consists of the aluminium foil with which etching was performed so that both front face might counter through isolation paper are held in a case. And it is constituted as opening of the case where said capacitor element was inserted is sealed with the elastic obturation object.

[0021]

[Embodiment of the Invention] In the electrolytic capacitor by this invention, the paper manufactured considering the cellulose ingredient produced naturally, for example, Manila hemp, the pulp of plants, etc. as a raw material can be advantageously used for isolation paper. The paper manufactured through the dust-removing process, the washing process, the beating process, the paper-making process, etc. in this raw material pulp can be advantageously used for such isolation paper, using the pulp of plants as a raw material. In addition, although use of the paper originating in a synthetic fiber is also considered, since it is inferior to thermal resistance or the halogen ion contained causes corrosion of a capacitor, such paper is not desirable.

[0022] The total content of the impurity except the alpha cellulose which is the component of paper in isolation Kaminaka manufactured is usually 10000 ppm. Reaching, the content of calcium ion is 3000 ppm also in it. Or it is more than it. Magnesium ion is mainly contained in alkaline paper etc., and the content is several 10 ppm. It is extent. Isolation Kaminaka's impurity is gradually extracted in the electrolytic solution during use of a capacitor. And into the electrolytic solution, calcium ion exists by the cation and usually tends to form aluminum and a gel hydrate. For this reason, it is easy to form a gel hydrate coat in the front face of the anode plate foil which consists of aluminum and a cathode foil, especially the cathode foil with which anodic oxidation is not given.

[0023] In this point and this invention, as a result of fully being able to control formation of the gel hydrate coat formed in the front face of an anode plate foil and a cathode foil by using the isolation paper in which the cation including calcium ion decreased below to the predetermined value, in the aging trial of an aluminium electrolytic capacitor, the situation where the fall of capacitor capacity etc. is caused can be prevented and reinforcement of an electrolytic capacitor can be attained.

[0024] The isolation paper used by this invention, i.e., the content of a cation, is 500 ppm. The following isolation papers can be obtained by carrying out washing with which the paper maker was strengthened in the phase of (arbitration, such as a dust-removing process, a washing process, a beating process, and a paper-making process). this strengthened washing is independent in a washing technique in ordinary use -- or when it can combine, use and carry out and an example is shown, acid treatment occurs.

[0025] In the electrolytic capacitor by this invention, the aluminium foil used as an anode plate foil and a cathode foil is the aluminium foil of the high grade of 99% or more of purity preferably. Preferably, after an anode plate foil carries out etching processing of the aluminium foil electrochemically, it can be anodized, can form the oxide film in a front face, and, subsequently can attach and form the lead tab for electrode drawers. Moreover, a cathode foil can attach and form the lead tab for electrode drawers, after performing etching processing to aluminium foil.

[0026] A capacitor element can be obtained by \*\*\*\*(ing) making the anode plate foil formed as mentioned above and a cathode foil counter through isolation paper which described both front face above. Projecting from a case the lead pulled out from the anode plate foil and the cathode foil, after inserting and holding the obtained capacitor element

from opening of the closed-end case of the product made from aluminum, or others with the electrolytic solution, opening of a case can be sealed with an elastic obturation object, and an aluminium electrolytic capacitor can be obtained. In addition, what is used for the aluminium electrolytic capacitor from the former can be used for the elastic obturation object used by this invention.

[0027] In the electrolytic capacitor of this invention, as described above, a solvent with the moisture concentration high as a solvent for dissolving the electrolyte in the electrolytic solution for a drive which consists of mixture of an organic solvent and water can be used advantageously. As an organic solvent, as described above, it is independent, or a proton system solvent or a non-proton system solvent can be combined and used for arbitration. An alcoholic compound can be mentioned as an example of a suitable proton system solvent. Moreover, although not necessarily limited to what is enumerated below as a concrete example of the alcoholic compound which can be used advantageously here, trihydric alcohol, such as dihydric alcohol (glycol), such as monohydric alcohol, such as ethyl alcohol, propyl alcohol, and butyl alcohol, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, and propylene glycol, and a glycerol, can be mentioned. Moreover, a lactone compound can be mentioned as an example of a suitable non-proton system solvent. Moreover, although not necessarily limited to what is enumerated below as a concrete example of the lactone compound which can be used advantageously here, the intramolecular polarization compound of gamma-butyrolactone or others can be mentioned. In using one or more sorts chosen from a proton system solvent and a non-proton system solvent in operation of this invention If it explains more concretely, one sort of proton system solvents may be used. One sort of non-proton system solvents may be used, two or more sorts of proton system solvents may be used, and two or more sorts of non-proton system solvents may be used, or the mixed stock of one or more sorts of proton system solvents and one or more sorts of non-proton system solvents may be used.

[0028] In the electrolytic solution of this invention, the water other than the above-mentioned organic solvent is used as a solvent component, and, especially in the case of this invention, it is distinguished from the electrolytic solution conventional at the point of containing a lot of water in comparison. In this invention, by using such a solvent, the congealing point of a solvent can be reduced, the specific resistance property of the electrolytic solution in low temperature can be improved by that cause, and the good low-temperature property by which the difference of the specific resistance in low temperature and ordinary temperature is shown according to a small thing can be realized. It is suitable for the content of the water in the electrolytic solution that it is in 20 - 80% of the weight of the range, and the remainder is an organic solvent. Also when there are few contents of water than 20 % of the weight and it exceeds 80 % of the weight, it becomes inadequate [ the degree of the freezing point depression of the electrolytic solution ], and it becomes difficult to acquire the good low-temperature property of an electrolytic capacitor. The content of suitable water is 30 - 80% of the weight of the range, and the content of the most suitable water is 45 - 80% of the weight of the range rather than it can set in a solvent.

[0029] As an electrolyte in the electrolytic solution of this invention, the salt of the salt of a carboxylic acid and a carboxylic acid, an inorganic acid, or an inorganic acid may be used, and these electrolyte components may be used independently, or you may use it combining two or more sorts. also although kicked, the carboxylic acid which the dicarboxylic acid represented by the monocarboxylic acid which is not necessarily limited to what is enumerated below as an example of a carboxylic acid usable as an electrolyte component, and which is represented by formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, p-nitrobenzoic acid, a salicylic acid, and the benzoic acid, oxalic acid and a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a fumaric acid, a maleic acid, a phthalic acid, and the azelaic acid was contained, for example, had functional groups, such as hydroxyl, like a citric acid and oxy-butanoic acid is also usable

[0030] Moreover, although not necessarily limited to what is enumerated below as an example of the same inorganic acid usable as an electrolyte component, a phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid, a boric acid, sulfamic acid, etc. are contained. Furthermore, although various salts can be used as a salt of a carboxylic acid which was described above, or an inorganic acid, as a suitable salt, ammonium salt, sodium salt, potassium salt, an amine salt, alkyl ammonium salt, etc. are contained, for example. Also in such a salt, it is more desirable to use ammonium salt.

[0031] Furthermore, in addition, if an inorganic acid or its salt is used as an electrolyte in operation of this invention, the depression of freezing point of the electrolytic solution can be expected, therefore it can contribute to the further improvement in the low-temperature property of the electrolytic solution. Moreover, use of an inorganic acid or its salt deserves attention also in that the hydrogen gas absorption capacity originating in the nitro compound is maintainable over a long period of time, when using a nitro compound as an additive.

[0032] Moreover, if it is used for the carboxylic acid which described above an electrolyte like such an inorganic acid or its salt according to research of this invention persons, or an electrolyte like the salt, combining, as compared with the case where they are used independently, the effectiveness that the life of an electrolytic capacitor is notably

extensible can also be acquired. Furthermore, in the conventional electrolytic capacitor, from problems, such as electric conductivity, although mainly used for the electrolytic capacitor of the type of inside - the high voltage (160-500 volts), the electrolyte of an inorganic-acid system can be advantageously used also in the electrolytic capacitor of the type of a low battery (less than 160 volts), when electrolytic combination use is performed like this invention.

[0033] The amount of the electrolyte used in the electrolytic solution of this invention can determine the optimal amount suitably according to various kinds of factors, such as a class of the property required of the electrolytic solution or the capacitor finally obtained, and solvent to be used, a presentation and an amount, and electrolyte to be used. The solvent with which especially the electrolytic solution of this invention consists of the electrolytic solution of a specific presentation which was described above, i.e., 20 - 80% of the weight of an organic solvent and 80 - 20% of the weight of water, More remarkable effectiveness can be acquired for following specific additive (1) - (5) independent or by combining and adding to the electrolytic solution containing at least one sort of electrolytes chosen from the group which consists of a carboxylic acid or its salt and an inorganic acid, or its salt.

[0034] (1) A chelate compound (EDTA), for example, ethylenediaminetetraacetic acid, a transformer -1 and 2-diamino cyclohexane - N, N, N', and N' -4 acetic-acid monohydrate (CyDTA) -- A dihydroxyethyl glycine (DHEG), ethylenediamine tetrakis (methylene phosphonic acid) (EDTPO), Diethylenetriamine - N, N, N', N"N" -5 acetic acid (DTPA), A diamino propanol tetraacetic acid (DPTA-OH), ethylenediamine 2 acetic acid (EDDA), Ethylenediamine-N and N'-screw (methylene phosphonic acid) 1 / 2 hydrate (EDDPO), a glycol ether diamine tetraacetic acid (GEDTA), hydroxyethyl ethylenediamine triacetic acid (EDTA-OH), etc. As for a chelate compound, generally, it is desirable to add in 0.01 - 3% of the weight of the range. Such a chelate compound can bring about effectiveness, such as an improvement (since a solvent is the presentation near non-\*\*\*\*\*, change of the impedance in ordinary temperature and low temperature becomes small) of the reinforcement of the capacitor by control of the hydration reaction of (Aluminum aluminum) electrode foil of a low impedance capacitor, and the low-temperature property of an electrolytic capacitor, and corrosion-resistant improvement.

[0035] (2) A saccharide, for example, a glucose, a fructose, a xylose, a galactose, etc. As for a saccharide, generally, it is desirable to add in 0.01 - 5% of the weight of the range. Such a saccharide can bring about effectiveness, such as an improvement (since a solvent is the presentation near non-\*\*\*\*\*, change of the impedance in ordinary temperature and low temperature becomes small) of disassembly of the electrolyte by the reinforcement of the capacitor by control of the hydration reaction of aluminum electrode foil of a low impedance capacitor, and addition of a saccharide, for example, a carboxylic acid, control of activation, and the low-temperature property of an electrolytic capacitor.

[0036] (3) Hydroxybenzyl alcohol, for example, 2-hydroxybenzyl alcohol, L-glutamic acid 2 acetic acid, or its salt. As for this additive, generally, it is desirable to add in 0.01 - 5% of the weight of the range. Such an additive can bring about effectiveness, such as an improvement (since a solvent is the presentation near non-\*\*\*\*\*, change of the impedance in ordinary temperature and low temperature becomes small) of the reinforcement of the capacitor by control of the hydration reaction of aluminum electrode foil of a low impedance capacitor, and the low-temperature property of an electrolytic capacitor.

[0037] (4) Nitro compound groups, such as a nitro compound, for example, a nitrophenol, for example, p-nitrophenol, a nitro benzoic acid, for example, p-nitrobenzoic acid, a dinitro benzoic acid, a nitro acetophenone, for example, p-nitro acetophenone, and a nitro anisole. As for a nitro compound, generally, it is desirable to add in 0.01 - 5% of the weight of the range. Such a nitro compound can double and have the operation (if it puts in another way halogen prehension operation) which controls that a component is made to corrode by operation of the remarkable hydrogen gas absorption effectiveness and the halogenated hydrocarbon used on the occasion of washing of a printed circuit board, for example, trichloroethane etc.

[0038] The outstanding hydrogen gas absorption effectiveness that a nitro compound did so was able to be checked also in relation with the electrolyte used together. In the conventional electrolytic solution, the technique added only to the electrolyte of an inorganic-acid system, respectively has been adopted [ nitro compound / the electrolyte of a carboxylic-acid system, or one kind of ] only in one kind of nitro compound. However, although the same was said of the electrolytic solution with which the hydrogen gas absorption effectiveness may be satisfied with the above technique of the effectiveness cannot be acquired, and the electrolyte of a carboxylic-acid system and the electrolyte of an inorganic-acid system are intermingled when there were many contents of the water in an aquosity mixed solvent In the case of the electrolytic solution of this invention, even if it was the case where only one kind of nitro compound was added, also in such a carboxylic-acid system / the inorganic-acid system mixture electrolytic solution, hydrogen gas absorption capacity was farther [ than the conventional case ] maintainable over the long period of time.

[0039] (5) A gluconic acid, glucono lactone, etc. As for this additive, generally, it is desirable to add in 0.01 - 5% of the weight of the range. this additive is peculiar to this invention called the reinforcement of an electrolytic capacitor, the



improvement in a low-temperature property, the outstanding hydrogen gas absorption effectiveness, etc., when it is added and included in the electrolytic solution of this invention -- it can add and the effective remarkable effectiveness of corrosion-resistant improvement can be brought about further.

[0040] An additive in ordinary use may be further added also to everything but the above-mentioned additive further again in the field of an aluminium electrolytic capacitor or other electrolytic capacitors. As an additive of suitable daily use, mannite, a silane coupling agent, water-soluble silicone, a polyelectrolyte, etc. can be mentioned, for example.

[0041]

[Example] Next, an example explains this invention further. Needless to say, the example hung up here is for illustrating this invention, and does not tend to limit this invention. In addition, in the following example, after measurement of isolation Kaminaka's cation content ashed in the crucible the sample which carried out the bone dry of the isolation paper, and obtained it, it dissolved in the nitric-acid water solution, and it was carried out by atomic absorption analysis.

The aluminium electrolytic capacitor of example 1 winding structure was manufactured according to the following procedure.

[0042] First, etching processing was carried out electrochemically, aluminium foil was anodized, the oxide film was formed in the front face, the lead tab for electrode cash drawers was attached after that, and the aluminum anode plate foil was made. Next, after performing etching processing to an electrochemistry target too at another aluminium foil, the \*\*\*\* attachment \*\* aluminum cathode foil was made for the lead tab for electrode cash drawers. Then, the capacitor element was made by winding on both sides of isolation paper between an anode plate foil and a cathode foil. It originates in the washing process to which the isolation paper used here is the paper manufactured considering Manila hemp as a raw material, and the cation content was carried out like the paper maker, and is 489 ppm. It was small quantity. And it is the following presentation to this capacitor element. : Ethylene glycol 45 % of the weight Water 40 % of the weight Adipic-acid ammonium 14.4 % of the weight Ethylenediaminetetraacetic acid It reaches 0.5% of the weight. D-gluconic acid-delta-lactone After sinking in the electrolytic solution which has 0.1 % of the weight, as the lead tab for electrode cash drawers came out of the case, it held in the closed-end aluminum case, and opening of this case was sealed with the elastic obturation object, and the electrolytic capacitor (6.3WV-1000micro F) of winding structure was produced.

[0043] In order to evaluate the life property about the obtained aluminium electrolytic capacitor, initial value (characteristic value immediately after production of a capacitor) and the characteristic value after an elevated-temperature load test (3000 hours pass at 105 degrees C) were measured about each of capacity, tandelta, and the leakage current. Measured value like the publication to the 1st following table was obtained.

Although the technique of a publication was repeated in an example 2 and the 3 aforementioned examples 1, in this example, the cation content of the isolation paper to be used was changed into 280 ppm and (example 2) 120 ppm (example 3). A result like the publication to the 1st following table was obtained.

the examples 1-3 of a comparison -- although the technique of a publication was repeated in said example 1, in this example, the cation content of the isolation paper to be used was changed into 1121 ppm (example 1 of a comparison), 1932 ppm, and (example 2 of a comparison) 3013 ppm (example 3 of a comparison) for the comparison. A result like the publication to the 1st following table was obtained.

[0044]

[Table 1]

第 1 表

例の番号	カチオン含有量 (ppm)	初 期 値			105℃ 3000時間後			
		容 量 [ $\mu$ F]	$\tan \delta$ [%]	漏れ電流 [ $\mu$ A]	容 量 [ $\mu$ F]	$\tan \delta$ [%]	漏れ電流 [ $\mu$ A]	外 観
比較例 1	1121	991	6.1	22.0	634	33.5	85.1	ケース膨れ
比較例 2	1932	991	8.0	23.6	著しい容量減少により測定不能			
比較例 3	3013	995	7.0	18.8				
実施例 1	489	992	6.0	22.1	952	8.1	18.2	異常なし
実施例 2	280	991	5.9	23.1	948	7.8	12.1	異常なし
実施例 3	120	995	6.1	20.8	960	7.6	11.8	異常なし

[0045] The content of cation ion is 1000 ppm so that I may be understood from a result given in the 1st above-mentioned table. With the electrolytic capacitor of the example of a comparison to exceed, the content of cation ion is 500 ppm. Although initial value does not have great difference among both as compared with the electrolytic capacitor of the example of this invention than which are less, after an elevated-temperature load test, property change of a capacitor is changing a lot. That is, if this invention is followed, an extensive improvement of a life property can be aimed at.

[0046] Moreover, the electrolytic capacitor which performed the elevated-temperature load test was disassembled, in the front face of an anode plate foil and a cathode foil, when microscope observation etc. was performed, with the electrolytic capacitor of the example of a comparison, the gel coat was accepted in the front face of an anode plate foil and a cathode foil, and the gel coat was especially accepted in the front face of a cathode foil notably rather than the front face of an anode plate foil. On the other hand, in the electrolytic capacitor of this invention, some gel coats were not accepted in the front face of an anode plate foil and a cathode foil, either.

[0047]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, in the front face of the anode plate foil of an electrolytic capacitor, and a cathode foil, formation of the gel hydrate coat resulting from cation components, such as calcium ion contained in the releasing paper, can be controlled. For this reason, according to this invention, it is low impedance, and it excels in a low-temperature property and thermal resistance, and, moreover, the electrolytic capacitor of high-reliability with a good life property, especially an aluminium electrolytic capacitor are offered.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-173863

(P2000-173863A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000. 6. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 G 9/02

識別記号

3 0 1

F I

H 0 1 G 9/02

テマコード\* (参考)

3 0 1

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-344577

(22) 出願日

平成10年12月3日 (1998. 12. 3)

(71) 出願人 000190091

ルビコン株式会社

長野県伊那市大字西箕輪1938番地 1

(72) 発明者 小松 昭彦

長野県伊那市大字西箕輪1938番地 1 ルビ

コン株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外 4 名)

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 低インピーダンスであり、低温特性と耐熱性に優れ、しかも寿命特性が良好である電解コンデンサを提供すること。

【解決手段】 対向して配置された陽極箔及び陰極箔と、それらの中間に介在せしめられた隔離紙とから形成されたコンデンサ素子と、電解液とを含んでなる電解コンデンサにおいて、前記隔離紙中のカチオンの含有量が 500ppm 以下であるように構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向して配置された陽極箔及び陰極箔と、それらの中間に介在せしめられた隔離紙とから形成されたコンデンサ素子と、電解液とを含んでなる電解コンデンサにおいて、

前記隔離紙中のカチオンの含有量が500ppm以下であることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項2】 前記カチオンが、前記隔離紙の原料あるいはその製造工程に由来するものであり、洗浄処理の結果として前記含有量まで低減せしめられていることを特徴とする請求項1に記載の電解コンデンサ。

【請求項3】 前記電解液が、20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種の電解質を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の電解コンデンサ。

【請求項4】 前記有機溶媒が、プロトン系溶媒、非プロトン系溶媒又はその混合物であることを特徴とする請求項3に記載の電解コンデンサ。

【請求項5】 前記カルボン酸又はその塩が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、p-ニトロ安息香酸、サリチル酸、安息香酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、アゼライン酸、クエン酸及びオキシ酪酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩からなる群から選択されることを特徴とする請求項3に記載の電解コンデンサ。

【請求項6】 前記無機酸又はその塩が、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸及びスルファミン酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩からなる群から選択されることを特徴とする請求項3に記載の電解コンデンサ。

【請求項7】 前記電解液が、下記の群：

(1) キレート化合物、(2) 糖類、(3) ヒドロキシベンジルアルコール及び(又は) L-グルタミン酸二酢酸又はその塩、(4) ニトロ化合物、及び(5) グルコン酸及び(又は) グルコノラクトン、から選択される少なくとも1種の添加剤をさらに含んでいることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

【請求項8】 上記電解コンデンサがアルミニウム電解コンデンサであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の電解コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電解コンデンサに関する。さらに詳しく述べると、本発明は、低インピーダンスで、低温特性及び耐熱性に優れ、そして特に寿命特性が良好な電解コンデンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 コンデンサは、一般的な電気部品の一つであり、種々の電気・電子製品において、主として電源回路用や、デジタル回路のノイズフィルター用に広く使用されている。

【0003】 現在使用されている電解コンデンサにはいろいろな種類のものがあり、その一例を示すと、アルミニウム電解コンデンサ、湿式タンタル電解コンデンサなどである。なお、本発明で特に優れた効果を期待できるものはアルミニウム電解コンデンサであり、したがって、以下、この種の電解コンデンサを参照して本発明を説明し、また、「電解コンデンサ」と言う場合、特に断りのある場合を除いてアルミニウム電解コンデンサを指すものとする。

【0004】 従来のアルミニウム電解コンデンサは、典型的には、高純度アルミニウム箔をエッチングしてその表面積を増加させた後、そのアルミニウム箔の表面を陽極酸化し酸化皮膜を施した陽極箔と表面をエッチングされた陰極箔を使用することによって製造することができる。次いで、得られた陽極箔と陰極箔とを対向して配置し、さらにそれらの箔の中間にセパレータ（隔離紙）を介在させて積層体となし、この積層体を巻き取った構造の素子（コンデンサ素子）に電解液を含浸する。電解液含浸後の素子をケース（一般にはアルミニウム製）に収容し、そして弾性封口体で密封して電解コンデンサが完成する。なお、電解コンデンサには、このような巻回構造以外のものもある。

【0005】 上述のような電解コンデンサにおいては、電解液の特性が電解コンデンサの性能を決定する大きな要因をなす。特に近年の電解コンデンサの小型化に伴い、陽極箔あるいは陰極箔はエッチング倍率の高いものが使用されるようになり、コンデンサ本体の抵抗率が大きくなっていることから、これに用いる電解液としては、抵抗率（比抵抗）の小さな高導電性のものが常に要求される。

【0006】 これまでの電解コンデンサの電解液は、エチレングリコール（EG）を主溶媒としてこれに水を約10重量%程度まで加えて構成した溶媒に、電解質としてアジピン酸、安息香酸等のカルボン酸又はそのアンモニウム塩を溶解したものが一般的である。このような電解液では、比抵抗は $1.5\Omega\cdot\text{m}$ （ $150\Omega\cdot\text{cm}$ ）程度である。

【0007】 コンデンサにおいては、その性能を十分に発揮するため、インピーダンス（Z）を低下させることが絶えず求められている。インピーダンスは種々の要因により決定し、例えばコンデンサの電極面積が増加すれば低下し、そのため大型コンデンサになれば自ずと低インピーダンス化が図られる。また、セパレータを改良することで低インピーダンス化を図るアプローチもある。とは言え、特に小型のコンデンサにおいては、電解液の

比抵抗がインピーダンスの大きな支配因子となっている。

【0008】最近では、非プロトン系の有機溶媒、例えばGBL(γ-ブチロラクトン)等を使用した低比抵抗の電解液も開発されている(例えば、特開昭62-145713号公報、特開昭62-145714号公報及び特開昭62-145715号公報を参照されたい)。しかし、この非プロトン系電解液を用いたコンデンサは、低比抵抗をもたらすことが知られている電子伝導体を用いた固体コンデンサに比べると、インピーダンスがはるかに劣っている。

【0009】また、アルミニウム電解コンデンサは、電解液を使用するために低温特性が悪く、100kHzにおける-40℃でのインピーダンスと20℃でのインピーダンスとの比:  $Z(-40℃)/Z(20℃)$  は約40と、かなり大きいのが実情である。加えて、電解液に水が含まれるような場合、低温環境下における使用中に凍結するというような問題も発生する。このような現状に鑑みて、現在、低インピーダンスであり、しかも低温特性に優れたアルミニウム電解コンデンサを提供することが望まれている。

【0010】さらに、アルミニウム電解コンデンサの電解液においてその溶媒の一部として用いられる水は、陽極箔や陰極箔を構成するアルミニウムにとって化学的に活性な物質であり、したがって、陽極箔や陰極箔と反応して水素ガスを発生させたり特性を著しく低下させるという問題をかかえている。一方、従来のアルミニウム電解コンデンサにおいては、温度加速評価試験において、陽極箔及び陰極箔の表面に水和物皮膜が形成されることに起因し、コンデンサ容量が次第に減少したり、その他コンデンサ特性の変化も大きくなる現象が発生することがある。このような現象も、電解コンデンサの短寿命化を招くものである。

【0011】上記した水和物皮膜は、陽極酸化が施されていない陰極箔の表面に、陽極酸化が施されている陽極箔の表面に比較して形成され易いことから、陽極箔及び陰極箔を形成するアルミニウムが活性な金属であることに因るものと考えられる。このため、今まで、かかる水和物皮膜の形成を抑制する抑制剤を、陽極箔及び陰極箔に直接接触する電解液中に添加することが行われているが、その抑制効果にはバラツキがあり満足し得るものではない。したがって、陽極箔及び陰極箔の表面に形成される水和物皮膜を十分に抑制し得る電解コンデンサ、特にアルミニウム電解コンデンサを提供することも望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記したような従来の技術の多くの問題点を一挙に解決して、低インピーダンスであり、低温特性及び耐熱性に優れ、そして特に寿命特性が良好な電解コンデンサを提供すること

を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記した目的は、本発明に従うと、対向して配置された陽極箔及び陰極箔と、それらの中間に介在せしめられた隔離紙とから形成されたコンデンサ素子と、電解液とを含んでなる電解コンデンサにおいて、前記隔離紙中のカチオンの含有量が500ppm以下であることを特徴とする電解コンデンサによって達成することができる。

10 【0014】一般に電解コンデンサに使用される隔離紙においては、金属塩(カルボン酸、硫酸、硝酸等の有機酸、無機酸の塩)を数%程度の低い濃度で含有している。なぜなら、これらの金属塩や、イオン性の化合物が隔離紙に高濃度で含有されていた場合、それを電解コンデンサに使用すると、隔離紙が含有していた金属塩が電解液中にイオンとして溶出し、電解液の導電特性を不安定にしたり、腐食反応を促進させる等、コンデンサ特性に悪影響を及ぼす不具合が生じるからである。

20 【0015】本発明者は、現用の隔離紙について検討を行い、その中で、電解液の導電特性に影響を与えない濃度、即ちCa、Mg、Na等の金属イオン(カチオン)を総量で数千ppm～数%含有した現用の隔離紙を使用した場合に、電解液と電極箔の高温条件下における反応が著しいという知見を得た。そして、本発明者は、この知見に基づいて更に検討を重ねた結果、隔離紙に含有されているカチオンを所定値以下に減少させることによって、経時変化試験において、コンデンサ容量が次第に減少したり、その他のコンデンサ特性の変化も大きくなる現象の発生を防止できるという結論を得た。ここで、カチオンの所定値が、上記した500ppmという含有量である。

30 【0016】また、本発明者は、隔離紙中のカルシウムイオン等のカチオンの含有量を、洗浄処理を行うことによって、実に500ppmもしくはそれ以下のレベルまで低減し得るということを見い出した。さらに、このようなカチオンの含有量の低減によって導かれる効果は、電解コンデンサにおいて使用する電解液が、有機溶媒と水で構成され、しかも有機溶媒中で水の占める量が多い場合により増強されるということを見い出した。

40 【0017】したがって、本発明の電解コンデンサで使用する電解液は、20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる水分濃度が高い溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種の電解質とを含むことが好ましい。また、その際に使用する有機溶媒は、好ましくは、プロトン系溶媒、非プロトン系溶媒又はその混合物である。

50 【0018】さらに、電解質として使用されるカルボン酸又はその塩は、好ましくは、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、p-ニトロ安息香酸、サリチル酸、安息香

酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、アゼライン酸、クエン酸及びオキシ酪酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩からなる群から選択される。同じく電解質として使用される無機酸又はその塩は、好ましくは、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸及びスルファミン酸ならびにそのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩からなる群から選択される。これらの電解質は、単独で使用してもよく、任意に組み合わせて使用してもよい。

【0019】さらに、本発明の電解液は、好ましくは、下記の群：(1)キレート化合物、(2)糖類、(3)ヒドロキシベンジルアルコール及び(又は)レーグルタミン酸二酢酸又はその塩、(4)ニトロ化合物、及び(5)グルコン酸及び(又は)グルコノラクトン、から選択される少なくとも1種の添加剤をさらに含有する。

【0020】本発明の電解コンデンサは、好ましくは、アルミニウム電解コンデンサであり、その際、エッチングが施されたアルミニウム箔の表面が陽極酸化された陽極箔と、エッチングが施されたアルミニウム箔から成る陰極箔とを、両者の表面が隔離紙を介して対向するように巻回して形成したコンデンサ素子と電解液とがケース内に収容され、且つ前記コンデンサ素子が挿入されたケースの開口部が弾性封口体で密封されているように構成される。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明による電解コンデンサにおいて、隔離紙は、天然に産出するセルロース材料、例えばマニラ麻や草木のパルプなどを原料として製造された紙を有利に使用することができる。このような隔離紙は、例えば、草木のパルプを原料として用い、この原料パルプを除塵工程、洗浄工程、叩解工程、抄紙工程等を経て製造された紙を有利に使用することができる。なお、合成繊維に由来する紙の使用も考えられるが、そのような紙は、耐熱性に劣っていたり、あるいは、含まれるハロゲンイオンなどがコンデンサの腐蝕を引き起こしたりするので、好ましくない。

【0022】製造される隔離紙中において、紙の成分である $\alpha$ -セルロースを除く不純物の総含有量は通常10000ppmにも達し、そのなかでもカルシウムイオンの含有量は3000ppmあるいはそれ以上である。マグネシウムイオンは、中性紙などに主として含まれるもので、その含有量は数10ppm程度である。隔離紙中の不純物は、コンデンサの使用中に電解液中に徐々に抽出される。そして、カルシウムイオンは、通常、電解液中にカチオンで存在し、アルミニウムとゲル状の水和物を形成し易い。このため、アルミニウムからなる陽極箔及び陰極箔、特に陽極酸化が施されていない陰極箔の表面にゲル状の水和物皮膜を形成し易い。

【0023】この点、本発明では、カルシウムイオンを含めたカチオンが所定値以下に減少された隔離紙を用いることによって、陽極箔及び陰極箔の表面に形成されるゲル状の水和物皮膜の形成を十分に抑制できる結果、アルミニウム電解コンデンサの経時変化試験において、コンデンサ容量の低下等が惹起される事態を防止でき、電解コンデンサの長寿命化を図ることができる。

【0024】本発明で用いる隔離紙、すなわち、カチオンの含有量が500ppm以下の隔離紙は、製紙工程(除塵工程、洗浄工程、叩解工程、抄紙工程等)の任意の段階において強化された洗浄作業を実施することによって得ることができる。この強化された洗浄作業は、常用の洗浄技術を単独もしくは組み合わせて利用して実施することができ、一例を示すと、酸処理がある。

【0025】本発明による電解コンデンサにおいて、陽極箔及び陰極箔として用いられるアルミニウム箔は、好ましくは、純度99%以上の高純度のアルミニウム箔である。陽極箔は、好ましくは、アルミニウム箔を電気化学的にエッチング処理した後、陽極酸化して表面に酸化皮膜を形成し、次いで、電極引き出し用リードタブを取り付けて形成することができる。また、陰極箔は、アルミニウム箔にエッチング処理を施した後、電極引き出し用リードタブを取り付けて形成することができる。

【0026】上記のようにして形成した陽極箔と陰極箔とを、両者の表面を上記したような隔離紙を介して対向させつつ巻回することによって、コンデンサ素子を得ることができる。得られたコンデンサ素子を、電解液とともにアルミニウム製やその他の有底ケースの開口部から挿入し収容した後、陽極箔と陰極箔とから引き出されたリードをケースから突出しつつ、ケースの開口部を弾性封口体で密封してアルミニウム電解コンデンサを得ることができる。なお、本発明で用いる弾性封口体は、従来からアルミニウム電解コンデンサに用いられているものを使用できる。

【0027】本発明の電解コンデンサでは、前記したように、その駆動用電解液中の電解質を溶解するための溶媒として、有機溶媒と水との混合物からなる水分濃度が高い溶媒を有利に使用することができる。有機溶媒としては、上記したように、プロトン系溶媒又は非プロトン系溶媒を単独で、あるいは任意に組み合わせて使用することができる。適当なプロトン系溶媒の例としては、アルコール化合物を挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるアルコール化合物の具体的な例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール(グリコール)、グリセリン等の三価アルコールを挙げることができる。また、適当な非プロトン系溶媒の例として

は、ラクトン化合物を挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるラクトン化合物の具体的な例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、 $\gamma$ -ブチロラクトンやその他の分子内分極化合物を挙げることができる。本発明の実施に当たって、プロトン系溶媒と非プロトン系溶媒の中から選択される1種以上を使用する場合には、より具体的に説明すると、1種のプロトン系溶媒を使用してもよく、1種のプロトン系溶媒を使用してもよく、複数種のプロトン系溶媒を使用してもよく、あるいは1種以上のプロトン系溶媒と1種以上の非プロトン系溶媒の混合系を使用してもよい。

【0028】本発明の電解液では、溶媒成分として、上記した有機溶媒のほかに水を使用し、特に本発明の場合、比較的に多量の水を含有するという点で従来の電解液とは区別される。本発明においては、このような溶媒を使用することで、溶媒の凝固点を低下させ、それにより低温での電解液の比抵抗特性を改善して、低温と常温での比抵抗の差が小さいことで示される良好な低温特性を実現することができる。電解液中の水の含有量は、20～80重量%の範囲にあるのが好適であり、残部が有機溶媒である。水の含有量が20重量%より少ない場合にも、80重量%を超える場合にも、電解液の凝固点降下の度合いは不十分となり、電解コンデンサの良好な低温特性を得るのが困難になる。溶媒中におけるより好適な水の含有量は、30～80重量%の範囲であり、最も好適な水の含有量は、45～80重量%の範囲である。

【0029】本発明の電解液における電解質としては、カルボン酸、カルボン酸の塩、無機酸又は無機酸の塩が用いられ、これらの電解質成分は、単独で使用してもよく、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。電解質成分として使用可能なカルボン酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、 $p$ -ニトロ安息香酸、サリチル酸及び安息香酸に代表されるモノカルボン酸や、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸及びアゼライン酸に代表されるジカルボン酸が含まれ、例えばクエン酸、オキシ酪酸などのようにヒドロキシル基等の官能基を持ったカルボン酸も使用可能である。

【0030】また、同じく電解質成分として使用可能な無機酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸、スルファミン酸等が含まれる。さらに、上記したようなカルボン酸又は無機酸の塩としては、いろいろな塩を使用することができるけれども、適当な塩としては、例えば、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アルキルアンモニウム塩等が含まれる。このような塩のなかでも、アンモニウム塩を用いる

のがより好ましい。

【0031】さらに加えて、本発明の実施において電解質として無機酸又はその塩を使用すると、電解液の凝固点降下が期待でき、そのため電解液の低温特性の更なる向上に寄与することができる。また、無機酸又はその塩の使用は、もしもニトロ化合物を添加剤として使用する場合に、そのニトロ化合物に由来する水素ガス吸収能力を長期間にわたって維持することができるという点でも注目に値する。

【0032】また、本発明者らの研究によると、このような無機酸又はその塩のような電解質を前記したカルボン酸又はその塩のような電解質に組み合わせ使用すると、それらを単独で使用した場合に比較して、電解コンデンサの寿命を顕著に延長することができるという効果も得ることができる。さらに、従来の電解コンデンサでは、電導度などの問題から、無機酸系の電解質は主に中～高電圧(160～500ボルト)のタイプの電解コンデンサに使用されてきたが、本発明のように電解質の組み合わせ使用を行った場合、低電圧(160ボルト未満)のタイプの電解コンデンサにおいても有利に使用することができる。

【0033】本発明の電解液において使用する電解質の量は、電解液や最終的に得られるコンデンサに要求される特性、使用する溶媒の種類や組成及び量、使用する電解質の種類等の各種のファクタに応じて、最適な量を適宜決定することができる。本発明の電解液は、特に、上記したような特定の組成の電解液、すなわち、20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる溶媒と、カルボン酸又はその塩及び無機酸又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種の電解質とを含む電解液に対して、下記のような特定の添加剤(1)～(5)を単独もしくは組み合わせ添加することによって、より顕著な効果を得ることができる。

【0034】(1)キレート化合物、例えばエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1, 2-ジアミノシクロヘキサン-N, N', N'-四酢酸一水和物(CyDTA)、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)(EDTPO)、ジエチレントリアミン-N, N', N'', N''-五酢酸(DTPA)、ジアミノプロパノール四酢酸(DPTA-OH)、エチレンジアミン二酢酸(EDDA)、エチレンジアミン-N, N'-ビス(メチレンホスホン酸)1/2水和物(EDDP-O)、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(EDTA-OH)等。キレート化合物は、一般的に、0.01～3重量%の範囲で添加することが好ましい。このようなキレート化合物は、低インピーダンスコンデンサのアルミニウム(AI)電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、電解コンデンサの低温特性の改善

(溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる)、耐蝕性の向上などの効果をもたらすことができる。

【0035】(2)糖類、例えば、グルコース、フルクトース、キシロース、ガラクトース等。糖類は、一般的に、0.01〜5重量%の範囲で添加することが好ましい。このような糖類は、低インピーダンスコンデンサのA1電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、糖類の添加による電解質、例えばカルボン酸の分解や活性化の抑制、電解コンデンサの低温特性の改善(溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる)などの効果をもたらすことができる。

【0036】(3)ヒドロキシベンジルアルコール、例えば2-ヒドロキシベンジルアルコール、L-グルタミン酸二酢酸又はその塩等。この添加剤は、一般的に、0.01〜5重量%の範囲で添加することが好ましい。このような添加剤は、低インピーダンスコンデンサのA1電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、電解コンデンサの低温特性の改善(溶媒が不凍状態に近い組成なので、常温と低温でのインピーダンスの変化が小さくなる)などの効果をもたらすことができる。

【0037】(4)ニトロ化合物、例えば、ニトロフェノール、例えばp-ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、例えばp-ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン、例えばp-ニトロアセトフェノン、ニトロアニソール等のニトロ化合物群。ニトロ化合物は、一般的に、0.01〜5重量%の範囲で添加することが好ましい。このようなニトロ化合物は、顕著な水素ガス吸収効果、そしてプリント基板の洗浄に際して使用されるハロゲン化炭化水素、例えばトリクロロエタンなどの作用により素子が腐食せしめられるのを抑制する作用(換言すると、ハロゲン捕捉作用)を合わせて有することができる。

【0038】ニトロ化合物の奏する、優れた水素ガス吸収効果は、一緒に使用する電解質との関係においても確認することができた。従来の電解液では、1種類のニトロ化合物のみをカルボン酸系の電解質だけに、あるいは1種類のニトロ化合物のみを無機酸系の電解質だけに、それぞれ添加する手法が採用されてきた。しかし、水性混合溶媒中の水の含有量が多い場合、上記のような手法では満足し得る水素ガス吸収効果を得ることができず、また、カルボン酸系の電解質と無機酸系の電解質が混在\*

エチレングリコール

45重量%、

水

40重量%、

アジピン酸アンモニウム

14.4重量%、

エチレンジアミン四酢酸

0.5重量%、及び

D-グルコン酸- $\delta$ -ラクトン

0.1重量%、

を有する電解液を含浸してから、有底アルミニウムケースに電極引出し用リードタブがケースの外に出るように※50

\*するような電解液でも同様であったが、本発明の電解液の場合には、1種類のニトロ化合物のみを添加した場合であっても、このようなカルボン酸系/無機酸系混在電解液においても、従来の場合よりもはるかに長期間にわたって、水素ガス吸収能力を維持することができた。

【0039】(5)グルコン酸、グルコノラクトン等。この添加剤は、一般的に、0.01〜5重量%の範囲で添加することが好ましい。この添加剤は、それを本発明の電解液に追加して含ませた場合、電解コンデンサの長寿命化や低温特性の向上、そして優れた水素ガス吸収効果などという本発明に特有な効果を追加して、耐蝕性の向上といった顕著な効果をさらにもたらすことができる。

【0040】さらにまた、上記した添加剤のほかにも、アルミニウム電解コンデンサあるいはその他の電解コンデンサの分野で常用の添加剤をさらに添加してもよい。適当な常用の添加剤としては、例えば、マンニット、シランカップリング剤、水溶性シリコン、高分子電解質などを挙げることができる。

【0041】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に説明する。言うまでもなく、ここに掲げた実施例は本発明を例示するためのものであり、本発明を限定しようとするものではない。なお、下記の実施例において、隔離紙中のカチオン含有量の測定は、隔離紙を絶乾して得た試料を、るつぼ中で灰化した後、硝酸水溶液で溶解して原子吸光分析によって実施した。

実施例1

巻回構造のアルミニウム電解コンデンサを下記の手順に従って製造した。

【0042】まず、アルミニウム箔を電気化学的にエッチング処理し、陽極酸化して表面に酸化皮膜を形成し、その後電極引出し用リードタブを取りつけてアルミニウム陽極箔を作った。次に、別のアルミニウム箔にやはり電気化学的にエッチング処理を施した後、電極引出し用リードタブを取り付けてアルミニウム陰極箔を作った。続いて、陽極箔と陰極箔間に隔離紙を挟んで巻回することにより、コンデンサ素子を作った。ここで使用した隔離紙は、マニラ麻を原料として製造された紙であり、そのカチオン含有量は、製紙工程で行われた洗浄工程由来して、489ppmの少量であった。そして、このコンデンサ素子に、下記の組成：

※して収容し、このケースの開口を弾性封口体で密封して、巻回構造の電解コンデンサ(6.3WV-1000



μF)を作製した。

【0043】得られたアルミニウム電解コンデンサについて、その寿命特性を評価するため、容量、tanδ及び漏れ電流のそれぞれについて、初期値（コンデンサの作製直後の特性値）と、高温負荷試験（105℃で3000時間経過）後の特性値の測定を行った。下記の第1表に記載のような測定値が得られた。

実施例2及び3

前記実施例1に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、使用する隔離紙のカチオン含有量を280ppm（実\*10

\*施例2）及び120ppm（実施例3）に変更した。下記の第1表に記載のような結果が得られた。

比較例1～3

前記実施例1に記載の手法を繰り返したが、本例の場合、比較のため、使用する隔離紙のカチオン含有量を1121ppm（比較例1）、1932ppm（比較例2）及び3013ppm（比較例3）に変更した。下記の第1表に記載のような結果が得られた。

【0044】

【表1】

第1表

例の番号	カチオン含有量 [ppm]	初 期 値			105℃ 3000時間後			
		容 量 [μF]	tanδ [%]	漏れ電流 [μA]	容 量 [μF]	tanδ [%]	漏れ電流 [μA]	外 観
比較例1	1121	991	6.1	22.0	634	33.5	85.1	ケース膨れ
比較例2	1932	991	8.0	23.6	著しい容量減少により測定不能			
比較例3	3013	995	7.0	18.8	著しい容量減少により測定不能			
実施例1	469	992	6.0	22.1	952	8.1	18.2	異常なし
実施例2	280	991	5.9	23.1	948	7.8	12.1	異常なし
実施例3	120	995	6.1	20.8	960	7.6	11.8	異常なし

【0045】上記した第1表に記載の結果から理解されるように、カチオンイオンの含有量が1000ppmを超える比較例の電解コンデンサでは、カチオンイオンの含有量が500ppmを下回る本発明例の電解コンデンサに比較して、初期値は両者間に大差はないが、高温負荷試験後では、コンデンサの特性変化が大きく変化している。すなわち、本発明に従うと、寿命特性の大幅な改善を図ることができる。

【0046】また、高温負荷試験を施した電解コンデンサを分解し、陽極箔及び陰極箔の表面を顕微鏡観察等を行ったところ、比較例の電解コンデンサでは、陽極箔及び陰極箔の表面にゲル状皮膜が認められ、特に陰極箔の表面には、陽極箔の表面よりもゲル状皮膜が顕著に認め

※られた。一方、本発明の電解コンデンサでは、陽極箔及び陰極箔の表面に少しのゲル状皮膜も認められなかった。

【0047】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、電解コンデンサの陽極箔及び陰極箔の表面において、剥離紙中に含有されているカルシウムイオン等のカチオン成分に起因するゲル状の水和物皮膜の形成を抑制できる。このため、本発明によれば、低インピーダンスであり、低温特性と耐熱性に優れ、しかも寿命特性が良好である高信頼性の電解コンデンサ、特にアルミニウム電解コンデンサが提供される。